

* NOTICES *

JP 02-077266

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It has the structure which accumulated the 1st layer (6a) and the 2nd layer (7a). The 1st layer of the above It consists of the alloy or compound containing the element of 2A group or 3A group, or the element of one [at least] group of 2A group and the 3A groups. And body center cube grillage construction is included at least partially. The 2nd layer of the above is a charge of hydrogen-absorption plywood which consists of the alloy or compound containing the element of at least one sort of groups of one element in 6A group, 7A group, and 8A group or 6A group, 7A group, and the 8A groups.

[Claim 2] The charge of hydrogen-absorption plywood according to claim 1 on which the laminating period containing the above 1st and the 2nd layer is accumulated repeatedly.

[Claim 3] The 2nd layer of the above is a charge of hydrogen-absorption plywood according to claim 1 which consists of material with a larger bulk-modulus than the 1st layer of the above.

[Claim 4] The charge of hydrogen-absorption plywood according to claim 1 which the lattice strain has produced in the aforementioned charge of plywood.

[Claim 5] The charge of hydrogen-absorption plywood according to claim 1 by which Mg which is 2A group as a main element is contained in the 1st layer of the above.

[Claim 6] The charge of hydrogen-absorption plywood according to claim 1 by which Fe which is 8A group as a main element is contained in the 2nd layer of the above.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

Technical field More specifically, this invention relates to the charge of hydrogen-absorption plywood excellent in hydrogen-absorption capacity about the charge of hydrogen-absorption plywood.

Background technology Material research / development of a hydrogen storing metal alloy have been actively performed as material, such as a medium for hydrogen storage / transportation, energy conversion, and hydrogen gas separation, refining, as the interest about a hydrogen energy system increases in recent years. The most important property as a hydrogen storing metal alloy is excelling in hydrogen-absorption capacity. In the conventional material, the atomic ratio (H/M) of an occlusion hydrogen and a metal is H/M=1.50 in H/M=1.33 and ZrV2 with H/M=1.00 and Mg2nickel LaNi5 and CaNi5.

If a hydrogen absorption-discharge cycle is repeated when hydrogen-absorption material is massive (bulk), this hydrogen-absorption material will carry out pulverization. This pulverization has been a serious obstacle to the utilization as a hydrogen-absorption material. For this reason, although the thin-film-ized attempt which cannot carry out pulverization of the hydrogen-absorption material easily was made, there was a fault which becomes less than a sample with the massive amount of absorption hydrogen. Furthermore, when using hydrogen-absorption material for the electrode material of a nickel hydrogen rechargeable battery etc., developing the material beyond H/M=1.50 as a standard of the amount of absorption hydrogen is expected.

Then, the technical indication which aims at improvement in hydrogen-absorption capacity by the laminated structure of Ti (4A group metal, an alloy, compound) which takes hcp structure, and Cr (the metal of 6A group, 7A group, and 8A group, an alloy, compound) which takes bcc structure to solve these technical problems was made (JP,9-59001,A). According to the material which has this laminated structure, it becomes possible to heighten hydrogen-absorption capacity by leaps and bounds.

It is easy to make H/M or more into 1.5 according to the above-mentioned charge of plywood, and if conditions are good, it is also possible to make H/M about into 3.0. However, in using the above-mentioned element, there is the following trouble.

1) A comparatively expensive metal will be used. Although Ti is used comparatively generally, when there are restrictions on resources and it uses it for the use of a cell etc., it becomes expensive. That is, it is hard to use it in large quantities industrially.

2) A weight becomes heavy. When using it for the purposes, such as portable, it is heavy, a bird clapper is remarkable, and a weight is disadvantageous.

Then, the purpose of this invention can attain lightweight-ization and is to offer the charge of hydrogen-absorption plywood which made high H/M which can be mass-produced industrially.

Indication of invention The charge of hydrogen-absorption plywood of this invention It has the structure which accumulated the 1st and 2nd layers. the 1st layer It consists of the alloy or compound containing the element of 2A group or 3A group, or the element of one [at least] group of 2A group and the 3A groups. And the 2nd layer consists of the alloy or compound containing the element of at least one sort of groups of one element in 6A group, 7A group, and 8A group or 6A group, 7A group, and the 8A

groups including body center cube grillage construction at least partially.

This invention persons could get the laminated structure which is equal to use as an industrial material when the laminating of the layer which has the element of 2A group and 3A group, and the layer which has the element of 6A, 7A, and 8A group is carried out, and this laminated structure is lightweight and checked excelling in hydrogen-absorption capacity for the first time. In the above-mentioned charge of plywood, as compared with the charge of hydrogen-absorption plywood of a publication, large lightweight-ization can be realized to above-mentioned JP,9-59001,A, and a lightweight thing becomes possible [considering as a thing very suitable as a primary member of equipment aiming at the use which occupies big specific gravity] together with things abundant in resources. That is, it can consider as a thing very suitable as a small hydrogen source of supply installed in indoor and the outdoors, such as a source of hydrogen in which the hydrogen source of supply, carrying, or movement for [using hydrogen] fuel cells is possible or a home, and a place of business, consequently the use as the safe power supply using hydrogen or a heat source is attained.

Although 2A group element or 3A group element contained in the 1st layer of this laminated structure generally takes hexagonal-closest-packing (hcp) structure under an ordinary temperature ordinary pressure, in the above-mentioned laminated structure, bcc structure is included partially at least. The reason the hydrogen-absorption capacity of the 1st layer including bcc structure becomes high is considered as follows. Although it differs from the conventional view, when changing the 1st layer to the crystal of the bcc structure containing of one [at least] group's of 2A group and 3A group's element, as shown in drawing 4 A - drawing 6 B, the position between grids which a hydrogen atom can occupy increases a maximum of nine per atom of 2A group or 3A *****. Moreover, since the interatomic distance of the 1st layer is controllable by changing the 2nd interatomic distance and composition element of a layer, it becomes possible to change the bonding strength of 2A group or 3A *****, and hydrogen, and the size of the hydrogen atom itself. This is enabled to adjust the traverse speed inside the crystal of hydrogen, move capacity, and the bonding strength committed to a hydrogen atom inside a crystal, and the number of hydrogen atoms in which the occlusion per composition atom of the 1st layer is possible can be increased by a maximum of nine pieces. Furthermore, since move diffusion of hydrogen is controllable, it becomes possible to invent 100 degrees C or less of material which can carry out easily occlusion of hydrogen 80 degrees C or less, and discharge preferably.

at the charge of hydrogen-absorption plywood of the above-mentioned this invention, it writes in such multilayer composition and the hydrogen-absorption capacity which was markedly alike and was excellent is acquired as compared with the hydrogen-absorption material which consists of the conventional bulk

The charge of hydrogen-absorption plywood of this invention is obtained by accumulating two sorts of matter which is different on a substrate using the PVD (physical vapor deposition) methods, such as a vacuum deposition method, the ion plating method, and the sputtering method, a gaseous-phase method like the CVD (chemical vacuum deposition) methods, such as a plasma CVD method, etc. When a physical vapor deposition and a chemical vacuum deposition are carried out in the atmosphere in which the hydrogen gas of a high grade exists in addition to the method shown previously, the bond distance between atoms increases compared with the case where hydrogen does not exist, and the occlusion capacity of hydrogen increases it. As a pressure of hydrogen gas, it is good preferably to carry [with an atmospheric pressure of 1 or less] out in the reduced pressure hydrogen atmosphere of 0.1 or less atmospheric pressure. Although the influence of hydrogen gas is not clear, incorporation of a hydrogen atom arises simultaneously with formation of a laminated structure, and it thinks because the bond distance between the metal atoms by incorporation of a hydrogen atom is automatically controlled by the interval desirable for receipts and payments of hydrogen.

Furthermore, possibility that the laminating period which consists of the 1st layer and 2nd layer is small, and change of the electronic structure by an increase (increase in the number of interfaces) or interface atom of an interface increasing etc. is participating in the increase in hydrogen storage capacity by the bird clapper is also considered. So, in the desirable mode of this invention, the laminating period which consists of the 1st and 2nd layers is accumulated repeatedly.

Thus, by repeating and accumulating a laminated structure, hydrogen-absorption capacity can be heightened further.

Moreover, the 2nd layer consists of material with a larger bulk-modulus than the 1st layer in the desirable mode of this invention.

It has bcc structure under ordinary temperature and an ordinary pressure, and becomes easy to produce bcc structure in the 1st layer by carrying out the laminating of 6A and 7A which are size, the layer containing 8A group element, and the layer containing 2A group and 3A group element rather than the layer in which a bulk-modulus contains 2A group or 3A group element. Namely, the metal which constitutes the 1st layer which takes hcp structure from under an ordinary temperature ordinary pressure receives the elastic deformation which originates in a bulk-modulus with the 2nd high layer in an interface with the 2nd layer, and it becomes easy to carry out phase transition to bcc structure in the interior of the interface and the 1st layer.

Moreover, in the above-mentioned charge of hydrogen-absorption plywood, it is desirable for the lattice strain to have arisen in the charge of plywood.

When the lattice strain has arisen in the charge of plywood, it becomes easy to produce bcc structure especially in an interface in the 1st layer. Consequently, it becomes possible to raise hydrogen-absorption capacity.

In the above-mentioned charge of hydrogen-absorption plywood, Mg which is 2A group as a main element is contained in the 1st layer still more desirably.

Specific gravity of Mg is small, is very convenient to lightweight-izing, it is abundant in resources moreover, and fits industrial mass production method. Therefore, after maintaining high hydrogen-absorption capacity, a lightweight thing becomes possible [applying to an important use in large quantities].

Moreover, in the above-mentioned charge of hydrogen-absorption plywood, Fe which is 8A group as a main element is contained in the 2nd layer very desirably.

As a cheap industrial material, otherwise Fe was not extracted and it has come out of it. Since the charge of hydrogen-absorption plywood which used this Fe is cheap and it can mass-produce, it can consider as a thing very suitable as a small hydrogen source of supply installed in indoor and the outdoors, such as a source of hydrogen in which the hydrogen source of supply, carrying, or movement for [using the electrode material or hydrogen for nickel hydrogen rechargeable batteries] fuel cells is possible or a home, and a place of business. Consequently, it becomes possible to serve as a new energy source replaced with petrification fuel. Since it has economical efficiency by combining with the multilayer material which contains Mg in the 1st layer as a main element especially as it is lightweight, it is very desirable.

The best gestalt for inventing Next, the laminated structure by the ion plating method is explained as one example of this invention. Cr of 6A group element or nickel of 8A group element was used as an element which constitutes the 2nd layer using either Be, Mg, Ba and calcium which are 2A group element as a metallic element which constitutes the 1st layer, or Y, La(s) and Yb which are 3A group element.

The cascade screen of the 1st layer and the 2nd layer was formed by the ion plating method using vacuum arc discharge. In this case, Cr or nickel which constitutes the 2nd layer has the larger bulk-modulus than what consists of the above-mentioned element which constitutes the 1st layer. The concrete method of producing this multilayer is explained using drawing 1.

Drawing 1 is the external view showing the composition of membrane formation equipment. With reference to drawing 1, the cathode evaporation material (evaporation sources 6 and 7) of the element which constitutes the 1st layer and the 2nd layer in a vacuum housing 1 is arranged, and a substrate 4 is attached on the substrate electrode holder 3 installed in the rotary table 5. This substrate 4 consists of silicon. After fully carrying out evacuation, when the element which constitutes the 1st layer when the evaporation-source 6 side of the 1st layer is turned to by rotating a rotary table 5 turns to the evaporation-source 7 side of the 2nd layer, evaporating a cathode evaporation material by arc discharge in a vacuum or argon gas atmosphere, the element which constitutes the 2nd layer is formed

respectively.

Each thickness (laminating period) of the 1st layer and the 2nd layer was performed by controlling the rotational frequency of a rotary table 5. Moreover, the example of typical production conditions is as being shown in the following table 1 among production of the laminated structure using various kinds of elements.

表 1

アーク電流(第 1 層)	80A	基板バイアス	-50V
アーク電流(第 2 層)	80A	基板	Si
成膜圧力(Torr)	≤0.01mTorr	テーブル回転数	1-30rpm

From the above-mentioned table 1, in the example of representation, the arc current of the evaporation source 6 of the 1st layer and the evaporation source 7 of the 2nd layer set 80A and the membrane formation pressure to 0.01 or less mTorr respectively, set substrate bias to -50V, and set the table rotational frequency to 1 - 30rpm.

Thus, the cross section of the cascade screen of the 1st layer and the 2nd layer which were obtained is shown in drawing 2.

With reference to drawing 2, for example, Be layer 6a and Cr layer 7a are repeatedly accumulated on the substrate 4 which consists of silicon one by one, and the cascade screen 10 is constituted. the drawing 2 **** -- T expresses the thickness (nm) of a laminating period

Hydrogen-absorption processing was performed to the above-mentioned cascade screen by the electrolysis charging method. The equipment which performs this hydrogen-absorption processing is shown in drawing 3.

In performing hydrogen absorption with reference to drawing 3, the sample 10 shown in drawing 2 was dipped in 0.1 M-NaOH solution, and the Pt counter electrode 12 was dipped in 0.5 M-K₂SO₄ solution. In this sample 10, positive current was respectively passed for negative current predetermined time by the constant current power supply 11 again at the Pt counter electrode 12. ADVANTEST TR6120A was used for this low-current power supply 11. In addition, current value set to 10mA fundamentally, and set up time to pass current in 1 hour. (Current A) x time (s) was equivalent to quantity of electricity, and calculated the yield of the hydrogen by electrolysis using this value (Faraday's law). This hydrogen charge condition presupposed that it is common to all the charges of plywood. Measurement of hydrogen by which occlusion was carried out was carried out by Horiba EMGA621. This equipment can analyze analysis of the absolute magnitude of hydrogen, or temperature up analysis.

It gave the examples 1-16 of this invention and the examples 25-30 of comparison which show the above-mentioned hydrogen-absorption processing in the following table 2. The result is shown in Table 2.

表 2

		材料 組合せ	積層周期 (nm)	水素吸蔵量 (H/M)	bcc 構造を示す XRD ピーク	格子歪
本 発 明 例	1	Be/Cr	5	2.0	有	有
	2	Be/Ni	5	2.5	有	有
	3	Mg/Ni	5	2.5	有	有
	4	Mg/Cr	5	2.5	有	有
	5	Ba/Ni	5	2.0	有	有
	6	Ba/Cr	5	2.5	有	有
	7	Y/Ni	5	3.0	有	有
	8	Y/Cr	5	3.0	有	有
	9	La/Ni	5	3.0	有	有
	10	La/Cr	5	3.0	有	有
	11	Yb/Ni	5	2.5	有	有
	12	Yb/Cr	5	2.5	有	有
	13	Ca/Ni	5	2.5	有	有
	14	Ca/Ni	50	1.5	有	有
	15	Ca/Cr	5	2.5	有	有
	16	Ca/Cr	50	1.5	有	有
比 較 例	25	BeNi ₅	- - - -	1.0	無	- - - -
	26	MgNi ₅	- - - -	1.5	無	- - - -
	27	CaNi ₅	- - - -	1.0	無	- - - -
	28	LaNi ₅	- - - -	1.0	無	- - - -
	29	BeCr ₅	- - - -	1.0	無	- - - -
	30	LaCr ₅	- - - -	0.5	無	- - - -

格子歪：bcc を示す XRD のピークより格子定数を算出し、Cr または Ni の格子定数との比較から歪の有無を判定。

In addition, respectively, as two kinds, 5nm and 50nm, the examples 1-16 of this invention limited the element of the 2nd layer to Cr (6A group) or nickel (8A group), and changed the laminating period (T of drawing 2) to either Be, Mg, Ba and calcium which are 2A group element about the element of the 1st layer, or Y, La(s) and Yb which are 3A group element. Moreover, the bulk material (monolayer structure) of BeNi₅, MgNi₅, CaNi₅, LaNi₅, BeCr₅, and LaCr₅ was used for the examples 25-30 of comparison. Moreover, the existence of the diffraction peak by the X diffraction of the bcc structure reason from the 1st layer is also collectively shown in the following table 2.

In addition, hydrogen storage capacity was specifically calculated by the following methods. The temperature up of the film (or cascade screen) is carried out first, and the fixed quantity of the hydrogen which came out of the film is carried out by gas analysis. The film from which hydrogen escaped succeedingly is melted from an acid, and the fixed quantity of the film atom is carried out by the chemical analysis. H/M is calculated from these both result. Here, in Table 2, the lattice strain compared the lattice constant of bcc structure and the lattice constant of the bcc structure of the 2nd layer which were produced in the 1st layer, and judged the existence of a lattice strain. When this lattice strain exists, the 1st layer receives elastic deformation in the interface with the metal which constitutes the 2nd layer

which has a high bulk-modulus, and coercion is exerted so that bcc structure may be taken. by carrying out the laminating of the combination of the above-mentioned element from the result of Table 2 shows boiling the charge of plywood concerning this invention markedly from the conventional bulk material, and having high hydrogen-absorption capacity Furthermore, the charge of plywood of this invention is understood that cannot ask bulk material and the charge of plywood, but it can mass-produce industrially more nearly lightweight than what conventional hydrogen-absorption material. Therefore, it should be extremely suitable as a small hydrogen source of supply installed in indoor and the outdoors, such as a source of hydrogen in which the hydrogen source of supply using hydrogen of a fuel cell, carrying, or movement is possible or a home, and a place of business, and the use as the safe power supply using hydrogen or a heat source is attained.

Next, the element which constitutes the 1st layer was limited to Mg or calcium, and it examined also with the charge of plywood which changed the element which constitutes the 2nd layer to Mo, Mn, Fe, or W. That is, samples 51-58 were created by the same producing method as the case of Table 2, occlusion of the hydrogen was carried out by the hydrogen-absorption method shown in drawing 3, and hydrogen storage capacity was investigated. The result is shown in Table 3.

It turns out that it is possible to use the layer containing calcium (2A group) or Mg (2A group) which can realize lightweight-ization larger than the result of Table 3 as the 1st layer. And calcium or Mg is abundant in resources, and can be mass-produced industrially. If the laminating of the layer containing calcium or Mg and the layer which consists of a metal of the element of 6A, 7A, or 8A group is carried out as hydrogen-absorption capacity as shown in Table 3, it turns out that the hydrogen-absorption capacity which was very excellent is acquired. Per all samples of Table 3, H/M is two or more, is over 1.50 needed for the electrode for nickel hydrogen rechargeable batteries greatly, and combines lightweight-izing and economical efficiency. It became possible [realizing the electrode material for nickel hydrogen rechargeable batteries which can be supplied cheaply and in large quantities for an important use] from these results for there to be lightweight-ization.

表 3

		材料 組合せ	積層周期 (nm)	水素吸蔵量 (H/M)	bcc 構造を示す XRD ピーク	格子歪
本 発 明 例	51	Ca/Mo	5	2.5	有	有
	52	Ca/Mn	5	2.5	有	有
	53	Ca/Fe	5	2.5	有	有
	54	Ca/W	5	2.0	有	有
	55	Mg/Mo	5	2.5	有	有
	56	Mg/Mn	5	2.5	有	有
	57	Mg/Fe	5	2.0	無	有
	58	Mg/W	5	2.5	有	有

In addition, it can guess easily that the same effect is expectable with not only a thing but the compound and alloy with which the charge of plywood consists of a single element. However, as for the result of above-mentioned Table 2 and 3, carrying out the laminating of the layer containing the element of 2A group or 3A group and the layer containing the element of 6A, 7A, and 8A group also shows that the hydrogen-absorption capacity superior to the conventional material is acquired.

The charge of hydrogen-absorption plywood concerning this invention has the structure which carried out the laminating of two or more sorts of different matter, it is the matter with which one sort of the layers contain the element of 2A group or 3A group, and the layer of another side is the layer from the matter of 6A, 7A, and the 8A groups which contains one of elements at least at least, including bcc structure partially. After securing high hydrogen-absorption capacity by using this charge of hydrogen-absorption plywood, -izing can be carried out [lightweight] more sharply than the conventional

hydrogen-absorption material, and industrial production can be carried out in large quantities.

Furthermore, the charge of hydrogen-absorption plywood of this invention can be made very suitable as a small hydrogen source of supply installed in indoor and the outdoors, such as a source of hydrogen in which the hydrogen source of supply, carrying, or movement for [using hydrogen] fuel cells is possible or a home, and a place of business, including a high sensitivity hydrogen sensor, and the use of it as the safe power supply using hydrogen or a heat source is attained.

The example indicated this time is [no] instantiation at points, and restrictive. The range of this invention is not the above-mentioned explanation, is shown by the claim, and includes a claim, an equal meaning, and all change in within the limits.

[Brief Description of the Drawings]

Drawing 1 is the external view showing the process of membrane formation equipment.

Drawing 2 is the cross section showing roughly the composition of the cascade screen in one example of this invention.

Drawing 3 is the ** type view showing the composition of the equipment which realizes hydrogen-absorption processing.

Drawing 4 A and 4B are drawings showing the position of the hydrogen atom in an fcc lattice. Drawing 4 A shows the position between octahedron grids (O site), and drawing 4 B is drawing showing the position between tetrahedron grids (T site).

Drawing 5 A and 5B are drawings showing the position of the hydrogen atom in a bcc grid. Drawing 5 A shows the position between octahedron grids (O site), and drawing 5 B is drawing showing the position between tetrahedron grids (T site).

Drawing 6 A and 6B are drawings showing the position of the hydrogen atom in a hcp grid. Drawing 6 A shows the position between octahedron grids (O site), and drawing 6 B is drawing showing the position between tetrahedron grids (T site).

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1)

(11) 国際公開番号

W O 0 0 / 0 7 7 2 6 6

発行日 平成15年1月14日 (2003.1.14)

(43) 国際公開日 平成12年12月21日 (2000.12.21)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 1 B 3/00

C 0 1 B 3/00

B

B 0 1 J 20/02

B 0 1 J 20/02

B

C 2 3 C 14/14

C 2 3 C 14/14

G

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/38

A

8/04

8/04

J

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2001-503705(P2001-503705)
(21) 国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 3 7 0 9
(22) 国際出願日 平成12年6月7日 (2000.6.7)
(31) 優先権主張番号 特願平11-165890
(32) 優先日 平成11年6月11日 (1999.6.11)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(81) 指定国 EP (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), C A, J P, U S

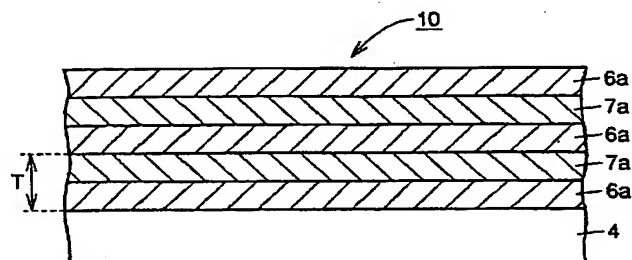
(71) 出願人 住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(72) 発明者 曾我部 浩一
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社 伊丹製作所内
(72) 発明者 山中 正策
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社 伊丹製作所内
(72) 発明者 武田 義信
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社 伊丹製作所内
(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵積層材料

(57) 【要約】

優れた水素吸蔵能力を確保したうえで、軽量化が図れ、工業的に大量生産可能な水素吸蔵積層材料が得られる。水素吸蔵積層材料 (10) は、第1の層 (6a) と第2の層 (7a) の積層構造を有し、第1の層は、2A族もしくは3A族の元素、または2A族と3A族の少なくとも一方の元素を含む合金もしくは化合物よりなり、少なくとも部分的にbcc構造を含み、第2の層は、6A族と7A族と8A族の1つの元素、または6A族と7A族と8A族の少なくとも1種の族の元素を含む合金もしくは化合物よりなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】第 1 の層 (6 a) および第 2 の層 (7 a) を積重ねた構造を有し、

前記第 1 の層は、2 A 族もしくは 3 A 族の元素、または 2 A 族と 3 A 族のうちの少なくとも一方の族の元素を含む合金もしくは化合物よりなり、かつ少なくとも部分的には体心立方格子構造を含み、

前記第 2 の層は、6 A 族と 7 A 族と 8 A 族のうちの 1 つの元素、または 6 A 族と 7 A 族と 8 A 族のうちの少なくとも 1 種の族の元素を含む合金もしくは化合物よりなっている、水素吸蔵積層材料。

【請求項 2】前記第 1 および第 2 の層を含む積層周期が、繰り返し積重ねられている、請求項 1 に記載の水素吸蔵積層材料。

【請求項 3】前記第 2 の層は、前記第 1 の層より体積弾性率が大きい材料よりなっている、請求項 1 に記載の水素吸蔵積層材料。

【請求項 4】前記積層材料には格子歪が生じている、請求項 1 に記載の水素吸蔵積層材料。

【請求項 5】前記第 1 の層には、主要元素として 2 A 族である Mg が含まれる、請求項 1 に記載の水素吸蔵積層材料。

【請求項 6】前記第 2 の層には、主要元素として 8 A 族である Fe が含まれる、請求項 1 に記載の水素吸蔵積層材料。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、水素吸蔵積層材料に関し、より具体的には、水素吸蔵能力に優れた水素吸蔵積層材料に関するものである。

背景技術

近年、水素エネルギーシステムへの関心が高まるに従い、水素貯蔵・輸送用媒体、エネルギー変換および水素ガス分離・精製などの材料として、水素吸蔵合金の材料研究／開発が活発に行なわれてきた。水素吸蔵合金として最も重要な特性は水素吸蔵能力に優れていることである。従来の材料においては、吸蔵水素と金属との原子比 (H/M) は、 $LaNi_5$ 、 $CaNi_5$ で $H/M=1.00$ 、 Mg_2Ni で $H/M=1.33$ 、 ZrV_2 で $H/M=1.50$ である。

水素吸蔵材料が塊状（バルク）の場合には、水素吸収－放出サイクルを繰り返すと、この水素吸蔵材料が微粉化する。この微粉化は、水素吸蔵材料としての実用化に大きな障害になっている。このため、水素吸蔵材料を微粉化しにくい薄膜化する試みがなされているが、吸収水素量が塊状の試料より少なくなる欠点があった。さらに、水素吸蔵材料をニッケル水素２次電池の電極材料などに用いる場合には、吸収水素量の目安として $H/M=1.50$ 以上の材料を開発することが期待されている。

そこで、これらの課題を解決するべく、hcp構造をとるTi（４A族金属、合金、化合物）と、bcc構造をとるCr（６A族、７A族、８A族の金属、合金、化合物）との積層構造によって水素吸蔵能力の向上を図る技術の開示がなされた（特開平９－５９００１号公報）。この積層構造を有する材料によれば、飛躍的に水素吸蔵能力を高めることが可能となる。

上記の積層材料によれば、 H/M を１．５以上にすることは容易であり、条件が良ければ H/M を３．０程度にすることも可能である。しかしながら、上記の元素を用いる場合には、次の問題点がある。

１）比較的高価な金属を用いることになる。Tiは比較的一般的に用いられているものの、資源上の制約があり、電池等の用途に使用する場合には、高価となる。すなわち、工業的に大量に使用しにくい。

2) 重量が重くなる。携帯用等の目的に使用する場合には、重量が重くなることはいちじるしく不利である。

そこで、本発明の目的は、軽量化が図れ、工業的に大量生産することができるH/Mを高くした水素吸蔵積層材料を提供することにある。

発明の開示

本発明の水素吸蔵積層材料は、第1および第2の層を積重ねた構造を有し、第1の層は、2A族もしくは3A族の元素、または2A族と3A族のうちの少なくとも一方の族の元素を含む合金もしくは化合物よりなっており、かつ少なくとも部分的には体心立方格子構造を含み、第2の層は、6A族と7A族と8A族のうちの1つの元素、または6A族と7A族と8A族のうちの少なくとも1種の族の元素を含む合金もしくは化合物よりなっている。

本発明者らは、2A族、3A族の元素を有する層と、6A、7A、8A族の元素を有する層とを積層したところ、工業材料として使用に耐える積層構造を得ることができ、この積層構造が軽量であり、かつ水素吸蔵能力に優れていることをはじめて確認した。上記の積層材料においては、上記した特開平9-59001号公報に記載の水素吸蔵積層材料に比較して大幅な軽量化を実現でき、資源的に豊富であることと合わせて、軽量であることが大きな比重を占める用途等を目的とした装置の主要部材としてきわめて適当なものとするのが可能となる。すなわち、水素を利用する燃料電池用の水素供給源、携帯もしくは移動が可能な水素源、または家庭や事業所等の屋内や屋外に設置する小型の水素供給源としてきわめて適当なものとするのができ、この結果、水素を用いた安全な電源または熱源としての利用が可能となる。

この積層構造の第1の層に含まれる2A族元素または3A族元素は常温常圧下では、一般に六方最密充填(hcp)構造をとるが、上記の積層構造においては、少なくとも部分的にbcc構造が含まれる。bcc構造を含む第1の層の水素吸蔵能力が高くなる理由は次のように考えられる。従来の考え方とは異なるが、第1の層を2A族および3A族の少なくとも一方の族の元素を含むbcc構造の結晶に変化させた場合、図4A～図6Bに示すように、水素原子が占めることができる格子間位置は、2A族または3A族元素の原子1個あたり最大9個まで増

加する。また、第2の層の原子間距離と構成元素を変化させることにより第1の層の原子間距離を制御できるため、2A族または3A族元素と水素との結合力および水素原子そのものの大きさを変化させることが可能となる。これにより、水素の結晶内部での移動速度や移動能力、また、結晶内部で水素原子に働く結合力を調整することが可能となり、第1の層の構成原子1個あたりの吸蔵可能な水素原子数を最大9個まで増加できる。さらに、水素の移動拡散を制御できるため、100℃以下、好ましくは80℃以下での水素の吸蔵と放出とを容易に実施できる材料を創製することが可能となる。

上記本発明の水素吸蔵積層材料では、このような多層膜構成にしたため、従来のバルクよりなる水素吸蔵材料と比較して、格段に優れた水素吸蔵能力が得られる。

本発明の水素吸蔵積層材料は、たとえば真空蒸着法、イオンプレーティング法およびスパッタリング法などのPVD（物理蒸着）法や、プラズマCVD法などのCVD（化学蒸着）法のような気相法などを用いて基板上に異なる2種の物質を積重ねることによって得られる。先に示した方法に加え、高純度の水素ガスが存在する雰囲気中で物理蒸着や化学蒸着を実施した場合、原子間の結合距離は水素が存在しない場合に比べ増加し、水素の吸蔵能力が増加する。水素ガスの圧力としては、1気圧以下、好ましくは、0.1気圧以下の減圧水素雰囲気中で実施するとよい。水素ガスの影響は明確ではないが、積層構造の形成と同時に水素原子の取り込みが生じ、水素原子の取り込みによる金属原子間の結合距離が水素の出し入れによって好ましい間隔に自動的に制御されるためと考えられる。

さらに、第1の層と第2の層からなる積層周期が小さくなることにより、界面の増加（界面数の増加）あるいは界面原子が増加することによる電子構造の変化なども水素吸蔵量の増加に関与している可能性も考えられる。それゆえ、本発明の好ましい態様では、第1および第2の層からなる積層周期が、繰り返し積重ねられている。

このように積層構造を繰り返し積重ねることにより、より一層水素吸蔵能力を高めることができる。

また、本発明の好ましい態様では、第2の層は、第1の層より体積弾性率が

きい材料よりなっている。

常温・常圧下でb c c構造を有し、体積弾性率が2 A族または3 A族元素を含む層よりも大である6 A、7 A、8 A族元素を含む層と、2 A族、3 A族元素を含む層とを積層することにより、第1の層中にb c c構造が生じやすくなる。すなわち、常温常圧下でh c p構造をとる第1の層を構成する金属等は、第2の層との界面において第2の層の高い体積弾性率に起因する弾性変形を受け、その界面および第1の層内部においてb c c構造に相転移しやすくなる。

また、上記の水素吸蔵積層材料においては、積層材料には格子歪が生じていることが望ましい。

積層材料に格子歪が生じていることにより、第1の層の中、とくに界面にb c c構造が生じやすくなる。この結果、水素吸蔵能力を向上させることが可能となる。

さらに望ましくは、上記の水素吸蔵積層材料においては、第1の層において、主要元素として2 A族であるM gが含まれる。

M gは比重が小さく、軽量化にきわめて好都合であり、しかも資源的に豊富であり、工業的な大量生産に適している。したがって、高い水素吸蔵能力を維持したうえで、軽量であることが重要な用途に大量に適用することが可能となる。

また、きわめて望ましくは、上記の水素吸蔵積層材料においては、第2の層には、主要元素として8 A族であるF eが含まれる。

安価な工業材料として、F eは他に抜きん出ている。このF eを使用した水素吸蔵積層材料は安価で大量生産できるので、ニッケル水素2次電池用の電極材料や水素を利用する燃料電池用の水素供給源、携帯もしくは移動が可能な水素源、または家庭や事業所等の屋内や屋外に設置する小型の水素供給源としてきわめて適当なものとすることができる。この結果、石化燃料に替わる新しいエネルギー源として役立つことが可能となる。とくに、第1の層にM gを主要元素として含む多層材料と組み合わせることにより、軽量と経済性とを併せ持つので、非常に望ましい。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の1つの実施例として、イオンプレーティング法による積層構造

について説明する。第1の層を構成する金属元素として2A族元素であるBe、Mg、Ba、Ca、および3A族元素であるY、La、Ybのうちのいずれかを用い、第2の層を構成する元素として6A族元素のCr、または8A族元素のNiを用いた。

真空アーク放電を利用したイオンプレーティング法により第1の層と第2の層との積層膜を形成した。この場合、第2の層を構成するCrまたはNiは、第1の層を構成する上記の元素からなるものよりも大きい体積弾性率を有している。この多層膜の具体的な作製法について図1を用いて説明する。

図1は、成膜装置の構成を示す外観図である。図1を参照して、真空容器1中に第1の層および第2の層を構成する元素の陰極蒸発材料（蒸発源6および7）を配置し、回転テーブル5に設置した基板ホルダ3上に基板4を取付ける。この基板4はたとえばシリコンよりなっている。十分に真空排気した後、真空中あるいはアルゴンガス雰囲気中で陰極蒸発材料をアーク放電により蒸発させながら、回転テーブル5を回転させることにより、第1の層の蒸発源6側を向いたときに第1の層を構成する元素が、第2の層の蒸発源7側を向いたときに第2の層を構成する元素が各々成膜される。

第1の層と第2の層のそれぞれの層厚（積層周期）は回転テーブル5の回転数を制御することにより行なった。また、各種の元素を用いた積層構造の作製のうち、代表的な作製条件の例は以下の表1に示すとおりである。

表1

アーク電流(第1層)	80A	基板バイアス	-50V
アーク電流(第2層)	80A	基板	Si
成膜圧力(Torr)	≤0.01mTorr	テーブル回転数	1-30rpm

上記の表1より、代表例においては、第1の層の蒸発源6および第2の層の蒸発源7のアーク電流は各々80A、成膜圧力を0.01mTorr以下とし、基板バイアスを-50Vとし、テーブル回転数を1～30rpmとした。

このようにして得られた第1の層と第2の層との積層膜の断面図を図2に示す。

図2を参照して、シリコンよりなる基板4上に、例えばBe層6aとCr層7

a とが順次繰り返し積重ねられて積層膜 10 を構成している。図 2 おいて、T は積層周期の厚み (nm) を表す。

上記の積層膜に電解チャージ法によって水素吸蔵処理を施した。この水素吸蔵処理を行なう装置を図 3 に示す。

図 3 を参照して、水素吸蔵を行なうにあたって、図 2 に示す試料 10 を 0.1 M-NaOH 溶液に浸し、かつ Pt 対極 12 を 0.5 M-K₂SO₄ 溶液に浸した。この試料 10 には負の電流を、また Pt 対極 12 には正の電流を、各々定電流電源 11 により所定の時間流した。この低電流電源 11 には、アドバンテスト製 TR6120A を使用した。なお電流値は基本的に 10mA とし、電流を流す時間を 1 時間に設定した。電流 (A) × 時間 (s) が電気量に相当し、この値を用いて電気分解による水素の発生量を計算 (ファラデーの法則) した。この水素チャージ条件は全ての積層材料に対して共通とした。吸蔵された水素の測定は堀場製 EMGA621 で実施した。この装置は水素の絶対量の分析と昇温分析のいずれかの分析を行なうことができる。

上記の水素吸蔵処理を、以下の表 2 に示す本発明例 1 ~ 16 と比較例 25 ~ 30 とに施した。その結果を表 2 に示す。

表 2

		材料 組合せ	積層周期 (nm)	水素吸蔵量 (H/M)	bcc 構造を示す XRD ピーク	格子歪
本 発 明 例	1	Be/Cr	5	2.0	有	有
	2	Be/Ni	5	2.5	有	有
	3	Mg/Ni	5	2.5	有	有
	4	Mg/Cr	5	2.5	有	有
	5	Ba/Ni	5	2.0	有	有
	6	Ba/Cr	5	2.5	有	有
	7	Y/Ni	5	3.0	有	有
	8	Y/Cr	5	3.0	有	有
	9	La/Ni	5	3.0	有	有
	10	La/Cr	5	3.0	有	有
	11	Yb/Ni	5	2.5	有	有
	12	Yb/Cr	5	2.5	有	有
	13	Ca/Ni	5	2.5	有	有
	14	Ca/Ni	50	1.5	有	有
	15	Ca/Cr	5	2.5	有	有
	16	Ca/Cr	50	1.5	有	有
比 較 例	25	BeNi ₅	- - - -	1.0	無	- - - -
	26	MgNi ₅	- - - -	1.5	無	- - - -
	27	CaNi ₅	- - - -	1.0	無	- - - -
	28	LaNi ₅	- - - -	1.0	無	- - - -
	29	BeCr ₅	- - - -	1.0	無	- - - -
	30	LaCr ₅	- - - -	0.5	無	- - - -

格子歪：bcc を示す XRD のピークより格子定数を算出し、Cr または Ni の格子定数との比較から歪の有無を判定。

なお、本発明例 1～16 は、各々積層周期（図 2 の T）を 5 nm および 50 nm の 2 種類として、第 2 の層の元素を Cr（6 A 族）または Ni（8 A 族）に限定して、第 1 の層の元素を 2 A 族元素である Be、Mg、Ba、Ca、および 3 A 族元素である Y、La、Yb のうちのいずれかに変化させた。また、比較例 25～30 には、BeNi₅、MgNi₅、CaNi₅、LaNi₅、BeCr₅、LaCr₅ のバルク材（単層構造）を用いた。また、以下の表 2 には、第 1 の層からの bcc 構造起因の X 線回折による回折ピークの有無も併せて示す。

なお、水素吸蔵量は具体的には以下の方法で求めた。

まず膜（もしくは積層膜）を昇温し、その膜から出てきた水素をガス分析により定量する。引続き水素の抜けた膜を酸で溶かし、膜原子を化学分析により定量

する。この両者の結果から H/M を求めている。ここで、表2において、格子歪は、第1の層において生じた bcc 構造の格子定数と第2の層の bcc 構造の格子定数を比較して、格子歪の有無を判定した。この格子歪が存在することにより、高い体積弾性率を有する第2の層を構成する金属等により第1の層はその界面において弾性変形を受け、 bcc 構造をとるように強制される。

表2の結果より、上記の元素の組み合わせを積層することにより、本発明に係る積層材料は、従来のバルク材より格段に高い水素吸蔵能力を有することが分かる。さらに、本発明の積層材料は、バルク材と積層材料とを問わず、従来のいかなる水素吸蔵材料よりも軽量であり、かつ工業的に大量生産が可能であることがわかる。したがって、水素を利用する燃料電池の水素供給源、携帯もしくは移動が可能な水素源、または家庭や事業所等の屋内や屋外に設置する小型の水素供給源としてきわめて適したものとすることができ、水素を用いた安全な電源または熱源としての利用が可能となる。

次に、第1の層を構成する元素を Mg または Ca に限定して、第2の層を構成する元素を Mo 、 Mn 、 Fe 、 W のいずれかに変化させた積層材料についても、試験を行った。すなわち、表2の場合と同様な作製法で試料51～58を作成し、図3に示す水素吸蔵法により水素を吸蔵させて、水素吸蔵量を調べた。その結果を表3に示す。

表3の結果より、大幅な軽量化が実現できる Ca (2A族) または Mg (2A族) を含む層を第1の層として用いることが可能であることが分かる。しかも、 Ca または Mg は、資源的に豊富であり、工業的に大量生産が可能である。水素吸蔵能力としては、表3に示すように、 Ca または Mg を含む層と、6A、7A、8A族のいずれかの元素の金属よりなる層とを積層させれば、非常に優れた水素吸蔵能力の得られることが分かる。表3の全ての試料につき H/M は2以上であり、ニッケル水素2次電池用電極に必要とされる1.50を大きく超えており、軽量化と経済性とを兼ね備えたものである。これらの結果より、軽量化があることが重要な用途に、安価かつ大量に供給可能なニッケル水素2次電池用電極材料を実現することが可能となった。

表 3

		材料 組合せ	積層周期 (nm)	水素吸蔵量 (H/M)	bcc 構造を示す XRD ピーク	格子歪
本 発 明 例	51	Ca/Mo	5	2.5	有	有
	52	Ca/Mn	5	2.5	有	有
	53	Ca/Fe	5	2.5	有	有
	54	Ca/W	5	2.0	有	有
	55	Mg/Mo	5	2.5	有	有
	56	Mg/Mn	5	2.5	有	有
	57	Mg/Fe	5	2.0	無	有
	58	Mg/W	5	2.5	有	有

なお、積層材料が単一元素からなるものだけでなく、化合物や合金などでも同様の効果が期待できることは容易に類推できる。ただし、上記の表 2 および表 3 の結果より、2 A 族または 3 A 族の元素を含む層と 6 A、7 A、8 A 族の元素を含む層とを積層するだけでも従来の材料よりも優れた水素吸蔵能力が得られることがわかる。

本発明に係る水素吸蔵積層材料は、異なる 2 種以上の物質を積層した構造を有し、その 1 種の層が 2 A 族または 3 A 族の元素を含む物質で、その層に b c c 構造を少なくとも部分的に含み、他方の層が 6 A、7 A および 8 A 族のうちの少なくともいずれかの元素を含む物質からなっている。この水素吸蔵積層材料を用いることにより、高い水素吸蔵能力を確保したうえで、従来の水素吸蔵材料よりも大幅に軽量化でき、かつ大量に工業生産できる。さらに、本発明の水素吸蔵積層材料は、高感度な水素センサを含め、水素を利用する燃料電池用の水素供給源、携帯もしくは移動が可能な水素源、または家庭や事業所等の屋内や屋外に設置する小型の水素供給源としてきわめて適切なものとすることができ、水素を用いた安全な電源または熱源としての利用が可能となる。

今回開示された実施例はすべての点で例示であって制限的なものではない。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含むものである。

【図面の簡単な説明】

図 1 は、成膜装置の工程を示す外観図である。

図 2 は、本発明の一実施例における積層膜の構成を概略的に示す断面図である

図 3 は、水素吸蔵処理を実現する装置の構成を示す模式図である。

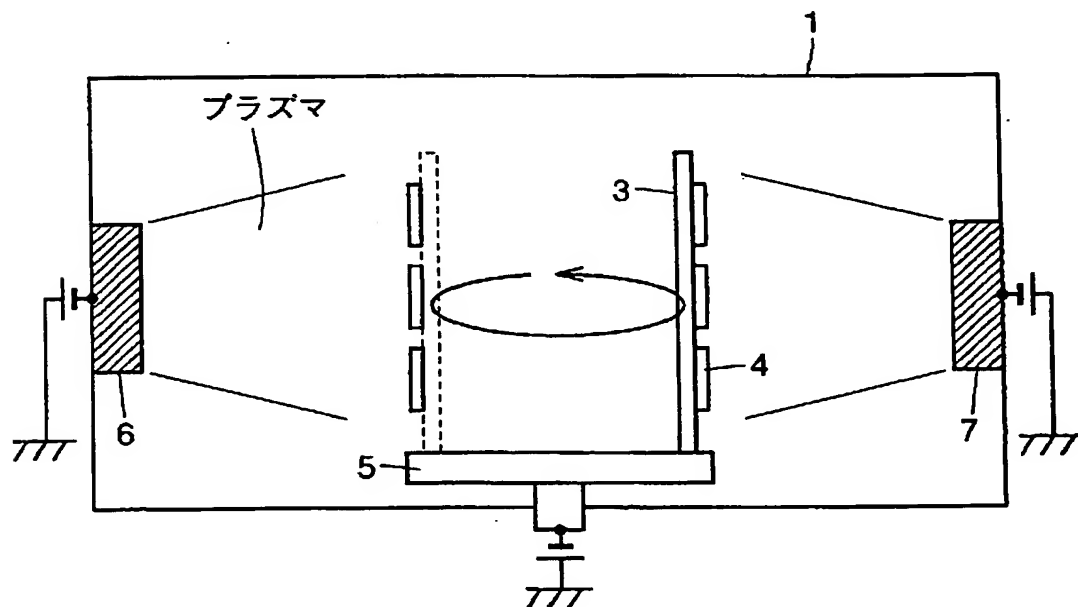
図 4 A および 4 B は、f c c 格子中の水素原子の位置を示す図である。図 4 A は八面体格子間位置（O サイト）を示し、図 4 B は四面体格子間位置（T サイト）を示す図である。

図 5 A および 5 B は、b c c 格子中の水素原子の位置を示す図である。図 5 A は八面体格子間位置（O サイト）を示し、図 5 B は四面体格子間位置（T サイト）を示す図である。

図 6 A および 6 B は、h c p 格子中の水素原子の位置を示す図である。図 6 A は八面体格子間位置（O サイト）を示し、図 6 B は四面体格子間位置（T サイト）を示す図である。

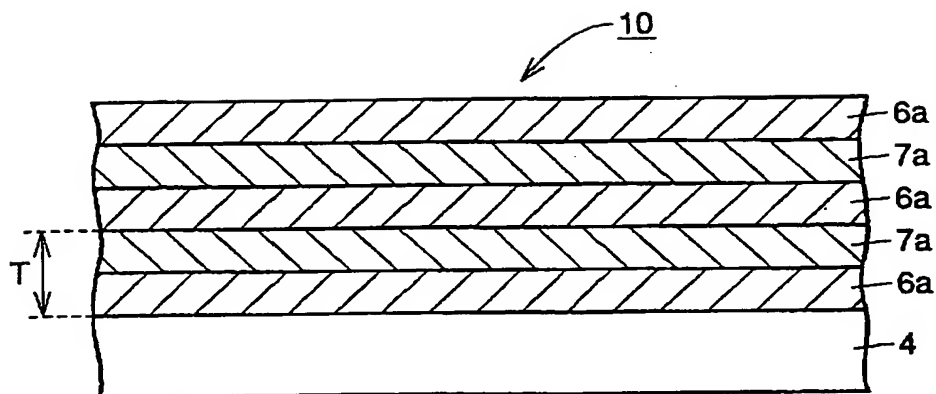
【図 1】

FIG. 1



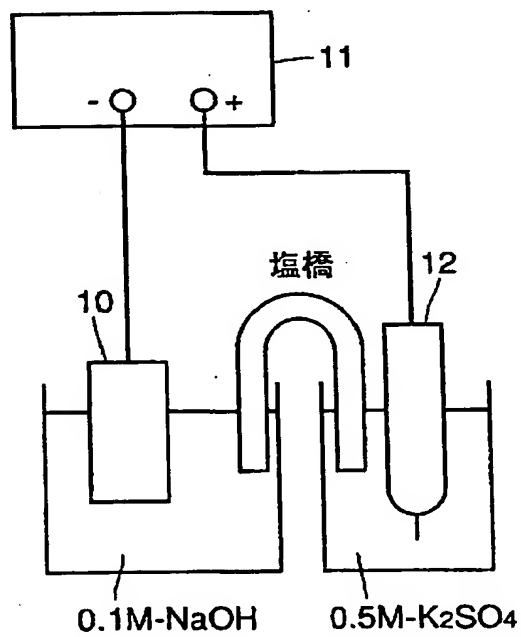
【図2】

FIG. 2



【図3】

FIG. 3



【図 4】

FIG. 4A

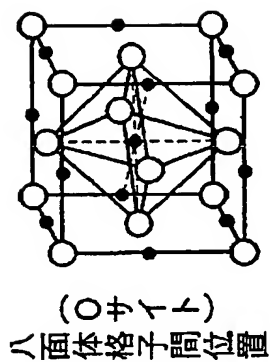
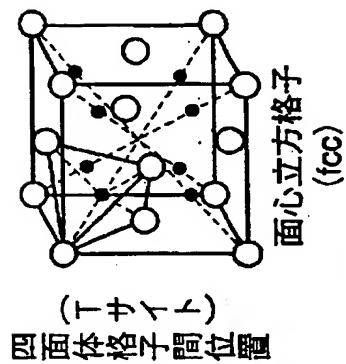


FIG. 4B



○ 金属原子
● 水素原子

【図 5】

FIG. 5A

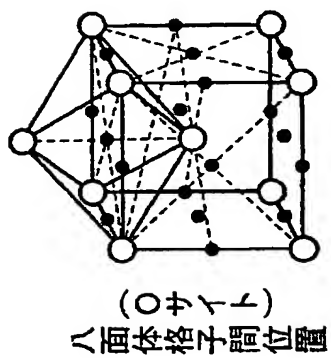
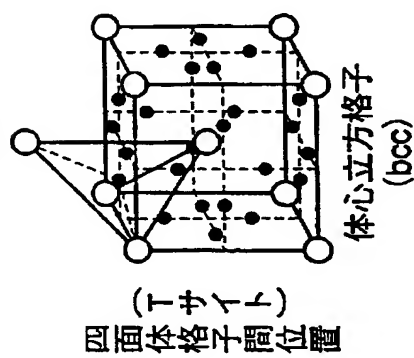


FIG. 5B



○ 金属原子
● 水素原子

【図 6】

FIG. 6A

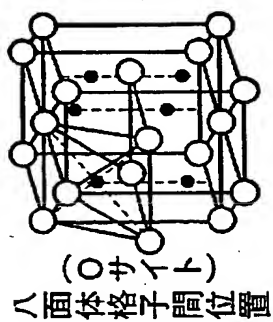
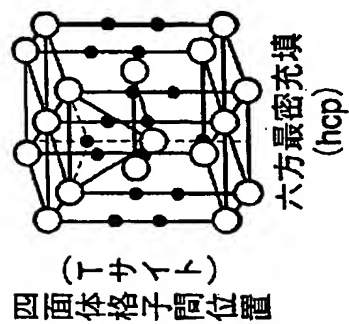


FIG. 6B



○ 金属原子
● 水素原子

【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P00/03709	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) IntCl ⁷ C22C 1/00, C01B3/00, B01J20/02, H01M4/38, 8/04, C23C14/14			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) IntCl ⁷ C22C 1/00, C01B3/00, B01J20/02, H01M4/38, 8/04, C23C14/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI, CA, JOIS			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	バウンダリー, VOL. 12 NO. 4 P. 36-41 (1996)	1-5	
Y	折茂茂一, 藤井博信 "水素吸蔵合金の新しい展開 - ナノ複合化技術による高性能化 -"	6	
Y	JP62-191402, A (三菱化成工業株式会社), 21.8月. 1987, (21.08.87), 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第12行~右上欄第16行, (ファミリーなし)	6	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「I」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 01.09.00		国際調査報告の発送日 12.0900	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 武 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO0/03709
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP1-131001, A (三洋電機株式会社), 23. 5月. 1989, (23. 05. 89), 特 許請求の範囲, 第2頁左上欄第2行~右上欄第7行, (ファミリー なし)	1-4 5, 6
Y	JP7-41808, A (マツダ株式会社), 10. 2月. 1995, (10. 02. 95), 特許請求 の範囲, 第3欄第25-37行 (ファミリーなし)	5
A	JP9-59001, A (住友電気工業株式会社), 4, 3月. 1997, (04. 03. 97), 特 許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-6
X	JP51-148634, A (三菱重工業株式会社), 21, 12月. 1976, (21. 12. 76), 特許請求の範囲, 第2頁右上欄6-8行 (ファミリーなし)	1-6

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	
// C 2 2 C 1/00		C 2 2 C 1/00	N

(72) 発明者 河部 望
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社 伊丹製作所内

(72) 発明者 糸▲崎▼ 秀夫
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社 伊丹製作所内

(72) 発明者 中山 明
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社 伊丹製作所内

(72) 発明者 上村 卓
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社 伊丹製作所内

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項 (実用新案法第48条の13第2項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。